

011002588 **Image available**

WPI Acc No: 1996-499537/199650

XRAM Acc No: C96-156125

XRPX Acc No: N96-421348

Polymer solid electrolyte with excellent ion conductivity - comprising a polyether copolymer contg. specified oligooxy-ethylene side chains and an electrolyte salt that is sol. in the polyether

Patent Assignee: KOHJIYA S (KOHJ-I); DAISO CO LTD (OSAS)

Inventor: IKEDA Y; KOHJIYA S; MATOBA Y; MIURA K; SAKASHITA T; SHOJI S; WATANABE M

Number of Countries: 009 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 742563	A1	19961113	EP 96107272	A	19960508	199650 B
CA 2175950	A	19961109	CA 2175950	A	19960507	199710
JP 9324114	A	19971216	JP 96111476	A	19960502	199809
US 5837157	A	19981117	US 96643882	A	19960507	199902
			US 97959707	A	19971027	
JP 3022317	B2	20000321	JP 96111476	A	19960502	200019
EP 742563	B1	20000412	EP 96107272	A	19960508	200023
DE 69607676	E	20000518	DE 607676	A	19960508	200031
			EP 96107272	A	19960508	
TW 384296	A	20000311	TW 96105437	A	19960508	200052

Priority Applications (No Type Date): JP 9679898 A 19960402; JP 95109616 A 19950508; JP 9627896 A 19960215

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; EP 460876; EP 585072; FR 2693731; JP 63154736

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 742563	A1	E	7	H01B-001/12	
				Designated States (Regional): DE FR GB IT NL	
CA 2175950	A			H01M-006/18	
JP 9324114	A		6	C08L-071/02	
US 5837157	A			H01M-006/18	Cont of application US 96643882
JP 3022317	B2		6	C08L-071/02	Previous Publ. patent JP 9324114
EP 742563	B1	E		H01B-001/12	
				Designated States (Regional): DE FR GB IT NL	
DE 69607676	E			H01B-001/12	Based on patent EP 742563
TW 384296	A			C08G-065/00	

Abstract (Basic): EP 742563 A

A polymer solid electrolyte comprises a polyether copolymer having an oligo-oxyethylene side chain and an electrolyte salt cpd. that is sol. in the polyether copolymer, which is a solid random copolymer contg. in the main chain 5-30 mol.% of units of formula (I) and 95-70 mol.% of units of formula (II): The polyether polymer has a degree of polymerisation (n) of oxyethylene units in (I) of 1-12, a number average mol.wt. (Mn) of 100,000-2,000,000, a max. glass transition temp. (Tg), measured by DSC, of -60 deg.C and a max. heat of fusion of 70 J/g.

Also claimed is a battery contg. the above polymer solid electrolyte.

USE - in electrochemical devices, e.g. batteries, (large capacity) capacitors, sensors, display devices e.g. electrochromic displays, etc.

ADVANTAGE - the polymer has an ion conductivity superior to that of prior art solid electrolytes, superior processing and moulding characteristics and superior mechanical strength and flexibility.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-324114

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q D		C 0 8 L 71/02	L Q D
G 0 2 F 1/15	5 0 7		G 0 2 F 1/15	5 0 7
H 0 1 G 9/025			H 0 1 M 6/18	E
9/028			10/40	B
H 0 1 M 6/18			H 0 1 G 9/00	3 0 1 G

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-111476	(71) 出願人	000108993 ダイソー株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月2日	(72) 発明者	▲こうじ▼谷 信三 京都府京都市右京区梅津大縄場町6番地 嵐山ロイヤルハイツ7棟506号
(31) 優先権主張番号	特願平7-109616	(72) 発明者	池田 裕子 京都府京都市左京区北白川山田町29番地3号
(32) 優先日	平7(1995)5月8日	(72) 発明者	三浦 克人 兵庫県三田市けやき台5丁目2番1号
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	庄治 茂 兵庫県尼崎市大物町1丁目4番28号
(31) 優先権主張番号	特願平8-27896		
(32) 優先日	平8(1996)2月15日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平8-79898		
(32) 優先日	平8(1996)4月2日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質

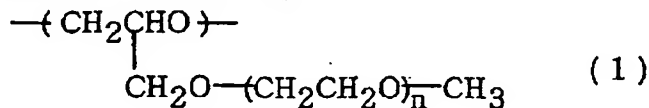
(57) 【要約】

【課題】 従来の固体電解質に比べてイオン伝導性に優れ、しかも、加工性、成形性、機械的強度や柔軟性にも優れるという特徴を有する高分子固体電解質を得る。

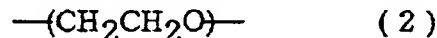
【解決手段】 主鎖構造が(1)式の構造単位5~30モル%と(2)式の構造単位95~70モル%とからな

り、数平均分子量10万~200万、ガラス転移点-60℃以下、融解熱量70J/g以下のオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体に可溶性電解質塩化合物を配合した高分子固体電解質。

【化1】

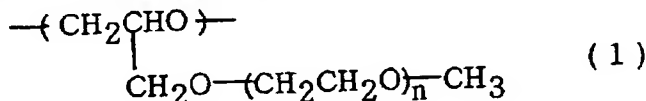


【化2】

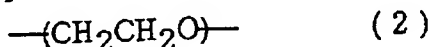


【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖構造が下記(1)式の構造単位5〜30モル%と(2)式の構造単位95〜70モル%からなる固体状のランダム共重合体であって、(1)式の側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度nが1〜12、数平均分子量が10万〜200万、示差走査熱量計(DS



【化2】



【請求項2】 (1)式の構造単位10〜30モル%と(2)式の構造単位90〜70モル%のポリエーテル共重合体を用いる請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 ガラス転移点が -65°C 以下及び融解熱量が 50 J/g 以下のポリエーテル共重合体を用いる請求項1又は2に記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 電解質塩化合物が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 R_1SO_3^- 、 $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)(\text{R}_3\text{SO}_2)\text{C}^-$ 、及び $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{YC}^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項1〜3のいずれかに記載の高分子固体電解質。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及びYは電子吸引性基である。

【請求項5】 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアール基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、又はトリアルキルアンモニウム基である請求項4に記載の高分子固体電解質。

【請求項6】 金属陽イオンがLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンである請求項4又は5に記載の高分子固体電解質。

【請求項7】 金属陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項4又は5に記載の高分子固体電解質。

【請求項8】 金属陽イオンがMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンである請求項4又は5に記載の高分子固体電解質。

【請求項9】 電解質塩化合物とポリエーテル共重合体

C)で測定したガラス転移点が -60°C 以下、融解熱量が 70 J/g 以下であるオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体および該共重合体に可溶性の電解質塩化合物からなることを特徴とする高分子固体電解質。

【化1】

の配合割合が電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数の値が0.0001〜5である請求項1〜8のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項10】 請求項1〜9のいずれかに記載の高分子固体電解質を用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子固体電解質に関し、特に電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適な高分子固体電解質に関する。

【0002】

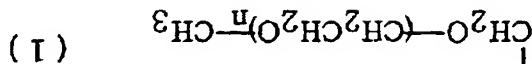
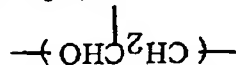
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を含浸させるセパレーターを必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその進展が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

【0003】たとえばエビクロルヒドリン系ゴムと低分子量のポリエチレングリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する試みが本出願人を含む特開平2-235957号公報に提案されているが、実用的に充分な伝導度の値は得られていない。また、特開平3-47833号及び同4-68064号記載の、平均分子量1,000〜20,000の高分子化合物を架橋した高分子固体電解質は、実用温度範囲で比較的良好なイオン伝導性を示すが、なお改善されたイオン伝導性が求められている。

【0004】本出願人の特開昭63-154736号及び同63-241026号、さらに欧州特許公開第434011号記載のオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体では、高分子固体電解質やプラスチ

ツク用静電防止材料への応用を示唆しているが、特定副鎖長で特定共重合組成のものかイオン伝導性固体電解質として特異的に優れた性質を有することについては記載も示唆もない。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定側鎖長を有するオリゴエチレングリコールグリシリエーテルに共重合成分としてエチレンオキシドを組み合わせた特定組成比のポリエーテル共重合体が、これに可溶性の電解質塩化合物を配合することによって、他のエポキシド、例えばアロピレンオキシドやエチクロリドと混み合わせたものに比べて著しくイオン伝導性の増大した固体電解質が得られることを見いだしたものである。



【0007】
【化4】



(2)

【8000】本發明において用いられるオリゴキシエ

ナフレン銅鎖を有するポリエーテル共重合体（以下ポリエーテル共重合体と略称する）の製法は、前記特開昭63-154736号公報に記載されている。すなわち、開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、上記（1）式及び（2）式に対応する各モノマーを溶媒の存在下又は不存在下、反応温度10～80℃、攪拌下で反応させること

【0009】本発明で用いられるポリエーテル共重合体には、構造単位(1)式及び(2)式のモル比が(1)式5〜30モル%、好ましくは10〜30モル%及び

(2) 式95~70モル%、好ましくは90~70モル%のものが適する。(2)式のモル比が95モル%を越えたとガラス転移点の上昇と(2)式構造単位の結晶化を招き、ガラス転移点-60℃以下及び融解熱量70J/モル以下を維持できなくなり、結果的に固体電解質のイオン伝導性を著しく悪化させることとなる。一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、本発明のポリエーテル共重合体の場合はイオン伝導性の向上効果は極めて大きいことがわかった。一方、(2)式のモル比が70モル%より少ないと共重合体の軟化温度が低下

し、差温（例えば 20℃）で固体状の電解質を得ることが困難となる。上記ガラス転移点及び融解熱量は示差走査熱量計（DSC）により測定したもので、本発明においてはポリエーテル共重合体のガラス転移点は -60℃以下、好ましくは -65℃以下、融解熱量は 70 J/g

以下、好ましくは50 J/g以下のものが使用に適する。ガラス転移点及び融解熱量が上記値を超えるものはイオン伝導性の低下を招く。

イオン伝導性の低下を招く。

【0010】本発明において、ポリエーテル共重合体の

1~1.2が好ましく、1.2を越えたと得られた固体電解質のイオン伝導性が低下し好ましくない。またポリエーテル共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強

低、柔軟性を得るためには数平均分子量10万~200万、好ましくは20万~150万のもが適する。数平均分子量が10万より小さいと得られた電解質が液状となるため液漏れを生じ実用上好ましくなく、また200万を越えると加工性、成形性に問題を生ずる。

【0011】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体に可溶のものならば何でもよいが、本発明においては以下に挙げるものが好ましく用いられる。即ち、金属鹽イオン、アニオン

ニカミイオン、アミジニカミイオン、及びグアニジニカミイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアソ酸イオン、フトリアルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、As⁺、F₆⁻、PF₆⁻、スチアツリルアルホン酸イオン、オクチルアルホン酸イオン、ドデシルペンゼンアルホン酸イオン、ナフタレンアルホン酸イオン、ドデシルナフタレンアルホン酸イオン、7,7,8-トリブツノルホーキノジメチルアルホン酸イオン、R₁SO₃⁻、(R₁SO₂) (R₂SO₂) (R₃SO₂) N⁻、(R₁SO₂) (R₂SO₂) (R₃SO₂) C⁻、及び(R₁SO₂) (R₂SO₂) YC⁻から

ら選ばれた隣イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び γ は電子吸引性基である。好ましくは R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々独立して炭素数が1から6迄のアルコシル基又はアルコキシアルキル基であり、 γ はニトロ基、ニトロキシ基、カル

9.

【美施例】

第1表及び第2表のポリエーテル共重合体（比較例3は

○「おとこはついでに」

○「おとこはついでに」

この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上

1. 毒物の性質 2. 毒物の作用 3. 毒物の検出 4. 毒物の治療 5. 毒物の予防 6. 毒物の管理 7. 毒物の教育 8. 毒物の研究 9. 毒物の開発 10. 毒物の応用

霧阻氣中、溫度範圍-100~80℃、昇溫速度10℃

注多田い、複素ノビータノ法により算出した。

(1) 式の構造単位からモル%、(2) 式の構造単位が

2017年12月17日 (星期六) 15:17

[illegible]

例1~4と同様の方法で7イルムの特性を測定した。3

[illegible]

が88%のボリエーテル共重合体18をアセトニ

ジョキッド車位の総数: 0052なるまうに

トして充分乾燥し、71ルムを得た。実施例1〜4と同

【0018】美腿例1

ルムを得た。実施例1~4と同様の方法で7イルムの特

8圖解事【0100】

極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リ

ルアソモニウ△基である。 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々

しては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好まし

から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li,

日刊の金貨の騰トオシを以て、好ましく結末の、

【0012】本発明において、上記可溶性電解質塩化合

[illegible]

0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成

· 64 · 韓國經濟發展의 社會經濟背景

方法は特に制約はないが、通常夫々の成分を機械的に混

オーストラリアは、各種のターナー・オーストラリア

る場合は各種酸性溶媒、例えばトリクロロソルホン、ア

田中 27 号盤片 1 枚 戦前、海軍省に納入されたものと思われる。

が好ましい。また固体電解質は必要に応じて架橋しても良

ネーブル 4-4-ジブニルメタジイソシアネート、

合物を例示することが出来る。

形状の固体電解質が容易に得られる。例えば本発明で示

この場合、正極材料として用いられることが多く、

リフエニレシサルヲイフ、ボリフエニレシオキサイ

[illegible]

例を示す。また高い電気伝導性を利用してアルカリ金属

高分子固体電解質のサイズは10 mm X 10 mm X 1 mmである。リチウム箔のサイズは10 mm X 10 mm X 0.1 mmである。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後900℃で5時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、更に適量のアセチレンブラックを添加した後300 Kg/cm²の圧力で10 mm X 10 mm X 2 mmにプレス成形して電池の正極とした。実施例3で得られた高分子固体電解質をリチウム

金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように10 Kg/cm²の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧3.2 Vでの放電電流は0.4 mA/cm²であり、0.3 mA/cm²で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

【0020】

【表1】

第1表

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
共重合体の組成(モル%)							
エチレンオキシド	79	90	95	93	95	88	88
(1)式の構造単位	21	10	5	7	5	12	12
側鎖部分のエチレンオキシド重合度 n	2	2	2	8.5	2	3	3
共重合体の数平均分子量	25万	30万	110万	20万	110万	70万	70万
ガラス転移点(℃)	-69	-67	-61	-67	-61	-68	-68
融解熱量(J/g)	17	48	67	58	67	44	44
固体電解質フィルムの導電率 σ (S/cm) 30℃	9.2 $\times 10^{-4}$	8.9 $\times 10^{-4}$	1.1 $\times 10^{-4}$	6.3 $\times 10^{-4}$	4.0 $\times 10^{-4}$	7.8 $\times 10^{-4}$	2.1 $\times 10^{-3}$

【0021】

【表2】

第2表

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
共重合体の組成(モル%)					
エチレンオキシド	93	58	100		
プロピレンオキシド				89	
エビクロルヒドリン					82
(1)式の構造単位	7	42		11	18
側鎖部分のエチレンオキシド重合度 n	20	2		2	2
共重合体の数平均分子量	25万	20万	20万	25万	25万
ガラス転移点(℃)	-63	-70	-59	-66	-31
融解熱量(J/g)	82	3	164	0	0
固体電解質フィルムの導電率 σ (S/cm) 30℃	9.2 $\times 10^{-5}$	ペースト 状	1.4 $\times 10^{-6}$	2.2 $\times 10^{-8}$	1.8 $\times 10^{-9}$

【0022】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は加工性、成形性、機械的強度、柔軟性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したがって固体

電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器への応用が期待される。

【手続補正書】

【提出日】平成9年5月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である請求項4に記載の高分子固体電解質。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体に可溶のものならば何でもよいが、本発明においては以下に挙げるものが好ましく用いられる。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオ

ン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアシルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $R_1SO_3^-$ 、 $(R_1SO_2)(R_2SO_2)N^-$ 、 $(R_1SO_2)(R_2SO_2)(R_3SO_2)C^-$ 、及び $(R_1SO_2)(R_2SO_2)YC^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及びYは電子吸引性基である。好ましくは R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である。 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々同一であっても、異なってもよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

FI

H01G 9/02

331G

技術表示箇所

(72)発明者 的場 康夫

兵庫県西宮市柏堂町9番8-104

(72)発明者 渡辺 正義

神奈川県横浜市西区老松町30番地3-401

(72)発明者 坂下 尚彦

大阪府大阪市淀川区東三国2丁目11番18-204